

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-306546

(43) 公開日 平成9年(1997)11月28日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|---------------|--------|
| H 0 1 M 10/40 | | | H 0 1 M 10/40 | Z |
| 4/02 | | | 4/02 | C |
| 4/58 | | | 4/58 | |
| 4/62 | | | 4/62 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平8-120114 | (71) 出願人 | 000001203 新神戸電機株式会社 東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号 |
| (22) 出願日 | 平成8年(1996)5月15日 | (72) 発明者 | 織田 光徳 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新神戸電機株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 石津 竹規 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新神戸電機株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 小関 満 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新神戸電機株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 松本 英俊 (外1名) |

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用正極板及び非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 かさ密度を高めて放電容量を高め、しかも炭素粉末による極板間の短絡を防ぐことができる非水電解質二次電池用正極板を得る。

【解決手段】 平均粒子径1～10 μ mの粉末と平均粒子径20～30 μ mの粉末との粒子径混合粉末からなるリチウム含有複酸化物粉末(LiCoO₂粉末)と、平均粒子径0.1～10 μ mの炭素粉末からなる導電助剤と、結着剤とを混練して正極合剤用インクを作る。正極合剤用インクを集電体に塗布してから乾燥して正極合剤層を形成する。リチウム含有複酸化物粉末中の平均粒子径1～10 μ mの粉末の含有割合は5～50重量%とし、炭素粉末は正極合剤に対して5～10重量%含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有複酸化物粉末からなる活物質材料と炭素粉末からなる導電助剤と結着剤とを含有する正極合剤の層が集電体上に形成されてなる非水電解質二次電池用正極板において、
前記リチウム含有複酸化物粉末として平均粒子径1～10 μm の粉末と平均粒子径20～30 μm の粉末との粒子径混合粉末を用い、
前記リチウム含有複酸化物粉末中の前記平均粒子径1～10 μm の粉末の含有割合は5～50重量%であり、
前記炭素粉末として平均粒子径0.1～10 μm の粉末を用い、
前記炭素粉末は、前記正極合剤に対して5～10重量%含有されていることを特徴とする非水電解質二次電池用正極板。

【請求項2】 リチウム含有複酸化物粉末からなる活物質材料と炭素粉末からなる導電助剤と結着剤とを含有する正極合剤の層が集電体上に形成されてなる正極板と負極板とが非水電解液を含有する電解質層を介して積層された非水電解質二次電池において、
前記リチウム含有複酸化物粉末として平均粒子径1～10 μm の粉末と平均粒子径20～30 μm の粉末との粒子径混合粉末を用い、
前記リチウム含有複酸化物粉末中の前記平均粒子径1～10 μm の粉末の含有割合は5～50重量%であり、
前記炭素粉末として平均粒子径0.1～10 μm の粉末を用い、
前記炭素粉末は、前記正極合剤に対して5～10重量%含有されていることを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池用正極板及び非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】マンガン、バナジウム等の酸化物からなるリチウムの挿入、離脱が可能な材料を正極材に用い、金属リチウムを負極材に用い、電解質としてリチウム塩を有機溶媒で溶解した非水電解液を用いる非水電解質二次電池が知られている。この種の電池は金属リチウムを用いるため、デンドライト発生による短絡等の危険性があり、実用化に至るのが困難であった。そこで、リチウム含有複酸化物と炭素粉末からなる導電助剤と結着剤との混合物からなる正極合剤により正極材を形成し、グラファイト等のリチウムの挿入、離脱が可能な材料を用いて負極材を形成して、電池系内部に金属リチウムのかたまりを存在させないロッキングチェア型電池（リチウムイオン非水電解質二次電池）が提案された。これらの非水電解質二次電池では、小さい体積で容量を高くする（エネルギー密度を高くする）ことが求められている。

そのためには、正極材及び負極材の活物質材料の充填密度を高めることが重要となる。しかしながら、無機化合物（リチウム含有複酸化物）を主体とする正極材（正極合剤）の場合、導電助剤など充放電に直接関与しない物質が正極合剤中に占める割合が大きい。また、電極の厚みが薄いために正極合剤のかさ密度を高めるには限界がある。そのため、リチウム含有複酸化物の高密度充填が困難であった。

【0003】そこで、特開平4-162357号公報に示すように、リチウム含有複酸化物および導電助剤（炭素粉末）の平均粒子径および配合比率を適正化することが検討された。該公報に示す技術では、リチウム含有複酸化物の平均粒子径を1 μm 以上10 μm 未満とし、導電助剤として平均粒子径0.1 μm 以上10 μm 未満の炭素粉末と平均粒子径0.01 μm 以上0.08 μm 未満の炭素粉末の二種類の炭素粉末を用いる。そして、炭素粉末のリチウム含有複酸化物に対する重量割合を特定することが提案されている。この技術では、粒子径の小さい炭素粉末でリチウム含有複酸化物の相互の電気的接触を確保した導電ネットワークを形成し、粒子径の大きい炭素粉末で導電ネットワーク相互及び集電体と導電ネットワークとの電気的接触を確保する。これにより、正極合剤中における炭素粉末の含有量を少なくできる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】非水電解質二次電池用正極板は、通常厚み数10 μm のアルミ箔等の集電体の表面に正極合剤用インクを塗布して厚み100 μm 程度の正極合剤の層を形成する。しかしながら、前述のように平均粒子径0.01 μm 以上0.08 μm 未満という非常に小さな粒子径を有する炭素粉末を用いると、正極合剤用インクの流動性が低くなり、均一な厚みの正極合剤の層を形成し難くなるという問題があった。そのため、正極合剤のかさ密度が低下して、容量を高くすることが困難になる。なお、本発明者が実験した範囲においては、正極合剤の層の厚みを略一定にすることができなかったため、前述のようにして減少する容量は、前述の公報に示される導電助剤の配合比の低減によって得られる容量増加分を上回るものであった。

【0005】またこのように非常に小さな粒子径を有する炭素粉末は、一般的に用いられているセパレータに形成されている孔の平均孔径を下回るため、電池に充放電を繰り返すと正極表面から脱落した炭素粉末がセパレータの孔に入り込んで、短絡を起こす原因となることが分かった。

【0006】なお、このように非常に小さな粒子径を有する炭素粉末を用いなければ、これらの問題は解決するが、前述したように、導電助剤を多量に添加しなければならないという問題がある。

【0007】本発明の目的は、正極合剤のかさ密度を高めて放電容量を高め、しかも炭素粉末による極板間の短

絡を防ぐことができる非水電解質二次電池用正極板を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明では、平均粒子径の小さい炭素粉末を用いずに、リチウム含有複酸化物粉末として平均粒子径1～10 μ mの粉末と平均粒子径20～30 μ mの粉末との粒子径混合粉末を用い、炭素粉末として平均粒子径0.1～10 μ mの粉末を用いる。

【0009】前述したように、平均粒子径の小さい

(0.01 μ m以上0.08 μ m未満)炭素粉末を用いずに、平均粒子径が0.1～10 μ mの炭素粉末のみを導電助剤として用いると、導電助剤を多量に添加しなければならず、通常の構成においてはリチウム含有複酸化物の高密度充填が困難になり、容量を高めることができない。しかしながら、発明者らは、リチウム含有複酸化物粉末として、平均粒子径が20～30 μ mのものを適量用いた場合、比較的に容易に正極合剤のかさ密度を高めることができることを見出した。これは、まずリチウム含有複酸化物粉末の粒子径を大きくすると、正極合剤インクの流動性が高くなり、正極合剤層の厚みを均一にできて、プレスによる正極合剤層の圧縮成形が効果的に行われるためであると考えられる。ただし、粒子径の大きいリチウム含有複酸化物粉末のみを用いると、通常に比べて得られる容量は低下する。これは、粒子径の大きいリチウム含有複酸化物粉末のみを用いると、リチウムイオンが粉末粒子内に構成される結晶構造中においてリチウムサイト(リチウムが結晶中で安定にいることができる所)への移動距離が大きくなる即ちリチウム含有複酸化物粉末自体のリチウム挿入反応における固相内拡散抵抗が大きくなることにより、反応効率が低下するためであると考えられる。

【0010】そこで、発明者は、比較的平均粒子径の大きい(20～30 μ m)リチウム含有複酸化物粉末と反応効率のよい比較的平均粒子径の小さな(1～10 μ m)リチウム含有複酸化物粉末を混合した粒子径混合粉末を用いることにより、正極合剤のかさ密度を高くして、しかも電池の容量を高くすることができることを見出した。

【0011】また、本発明では、導電助剤として粒子径の小さい炭素粉末を用いず平均粒子径0.1～10 μ mの炭素粉末のみを用いるので電池内部短絡の発生を低減させることができる。

【0012】なお、平均粒子径が1 μ m未満のリチウム含有複酸化物粉末が添加されると正極合剤インクの性状が変化して均一な厚みの正極合剤層を形成し難くなる。また平均粒子径が10 μ mから20 μ mの間のリチウム含有複酸化物粉末が添加されると、平均粒子径20 μ m以上のリチウム含有複酸化物粉末により得られる効果が薄れてしまう。また平均粒子径30 μ mを超えるリチウ

ム含有複酸化物粉末が添加されると電気化学特性が悪化し、電池の容量低下を招く。またこのような大きな平均粒子径のリチウム含有複酸化物粉末を得るには造粒などの二次加工が必要となる場合があり、製造工程が増加する点からも好ましくない。また、炭素粉末としては、前述の短絡防止の観点から平均粒子径の下限は0.1 μ mとすべきである。また10 μ m以上のものを用いると導電助剤としての特性が低下するため、平均粒子径の上限は10 μ mとすべきである。

10 【0013】リチウム含有複酸化物粉末中の平均粒子径1～10 μ mの粉末の含有割合は5～50重量%とし、炭素粉末は、正極合剤に対して5～10重量%含有する必要がある。このような配合割合にすると、正極合剤のかさ密度が高くなり、電池の容量が高くなる。

【0014】なお本発明では、0.1～10 μ mの炭素粉末のみを用いるため、導電性が低下することが予想されたが、二種類のリチウム含有複酸化物の配合割合を特定することで、導電性が低下するのを防ぐことができた。これは、20～30 μ mの平均粒子径を有する粉末の量が半分以上になるため、比較的小量のリチウム含有複酸化物粉末を添加することで、リチウム含有複酸化物粉末間の導電ネットワーク形成と、導電ネットワーク間および導電ネットワークと集電体との電氣的接触を図ることができるためであると考えられる。

30 【0015】なお、ここでいうリチウム含有複酸化物とは、リチウムを含む複酸化物であり、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCoO}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCoO}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCoO}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_2$ 等を用いることができる。また炭素粉末としては、グラファイト、無定形炭素等を用いることができる。また結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素系樹脂を用いることができる。また正極板には電解質(非水電解液)が含まれる場合がある。非水電解液はリチウム塩が有機溶媒に溶解されて形成されている。リチウム塩としては、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Li}$ 、 LiPF_6 等を用いることができる。また有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、テトラヒドロフラン及びこれらの混合物を用いることができる。

【0016】また、ここでの各平均粒子径の範囲を有する粉末とは、その範囲内に粒子分布のピークを一つ有し、粒子径の平均値がその範囲内に入る粉末である。例えば平均粒子径1～10 μ mの粉末とは、粒子径1～10 μ mの範囲内に粒子分布のピークを一つ有し、粒子径の平均値が1～10 μ mの範囲内に入る粉末である。

50 【0017】本発明の正極板を用いて、非水電解質二次電池を作るには、本発明の正極板と負極板とを非水電解液を含有する電解質層を介して積層すればよい。この場合、負極板としては、金属リチウム、またはリチウムイ

オンを吸蔵、放出するグラファイト等を負極材として用いることができる。

【0018】

【発明の実施の形態】試験に用いる実施例及び比較例の非水電解質二次電池用正極板を次のようにして製造した。まず表1に示す平均粒子径及び重量比のコバルト酸リチウム (LiCoO_2) からなるリチウム含有複酸化物粉末と、炭素粉末からなる導電助剤と、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) からなる結着剤と、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) からなる分散溶媒とを混練し、正極合剤用インクをそれぞれ作った。なお、表1に示す重量比 (重量%) は後に形成する正極合剤層 (正極合剤用インクから分散溶媒を除いたもの) に対するそれぞれ*

*れの重量比である。また、平均粒子径 $0.1\mu\text{m}$ 以上の炭素粉末はグラファイトからなる炭素粉末を用い、 $0.05\mu\text{m}$ の炭素粉末はアセチレンブラックからなる炭素粉末を用いた。次に、正極合剤用インクを厚み $20\mu\text{m}$ のアルミ箔からなる正極集電体にバーコーターにより塗布した後に、 100°C で乾燥し、その後、プレスして、厚み約 $90\mu\text{m}$ の正極合剤層を形成して各正極板を完成した。なおプレスは、各極板の最大の充填密度が得られ、且つ正極合剤層の剥離や伸びがない範囲の圧力で行った。

【0019】

【表1】

(単位: 重量%)

| 平均粒子径 (μm) | LiCoO ₂ 粉末 | | | | | | | | 炭素粉末 | | | | | PVDF |
|-------------------------|-----------------------|----|----|----|----|----|----|----|------|-----|-----|----|----|------|
| | 0.5 | 1 | 5 | 10 | 20 | 25 | 30 | 35 | 0.05 | 0.1 | 0.5 | 10 | 20 | |
| 実施例1 | 0 | 0 | 17 | 0 | 0 | 70 | 0 | 0 | 0 | 0 | 8 | 0 | 0 | 5 |
| " 2 | 0 | 17 | 0 | 0 | 70 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 8 | 0 | 0 | 5 |
| " 3 | 0 | 0 | 0 | 17 | 0 | 0 | 70 | 0 | 0 | 0 | 8 | 0 | 0 | 5 |
| " 4 | 0 | 17 | 0 | 0 | 0 | 0 | 70 | 0 | 0 | 0 | 8 | 0 | 0 | 5 |
| " 5 | 0 | 0 | 0 | 17 | 70 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 8 | 0 | 0 | 5 |
| " 6 | 0 | 0 | 17 | 0 | 0 | 70 | 0 | 0 | 0 | 0 | 8 | 0 | 0 | 5 |
| " 7 | 0 | 0 | 17 | 0 | 0 | 70 | 0 | 0 | 0 | 0 | 8 | 0 | 0 | 5 |
| 比較例1 | 0 | 0 | 87 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 8 | 0 | 0 | 5 |
| " 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 87 | 0 | 0 | 0 | 0 | 8 | 0 | 0 | 5 |
| " 3 | 7 | 0 | 10 | 0 | 0 | 70 | 0 | 0 | 0 | 0 | 8 | 0 | 0 | 5 |
| " 4 | 0 | 0 | 17 | 0 | 0 | 60 | 0 | 10 | 0 | 0 | 8 | 0 | 0 | 5 |
| " 5 | 0 | 0 | 17 | 0 | 0 | 70 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 4 | 5 |
| " 6 | 0 | 0 | 17 | 0 | 0 | 70 | 0 | 0 | 4 | 0 | 4 | 0 | 0 | 5 |
| " 7 | 0 | 0 | 87 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 4 | 0 | 0 | 5 |

次に各正極板の正極合剤層のかさ密度 (g/cm^3) を測定した。かさ密度は、実質的に正極合剤層の重量密度となり、(正極板の重量-集電体の重量)/(正極合剤層の体積) の式から算出した。なお、正極合剤層の体積は (正極板の面積) × (正極板の厚み-集電体の厚み) の式で求めた。表2はその測定結果を示している。表2より、実施例1~7の正極板はかさ密度が高いのが分る。これに対して比較例1, 3, 6, 7の正極板はかさ密度が低いのが分る。これは、比較例1, 3の正極板は、平均粒子径の小さい LiCoO_2 粉末を用い、比較例6, 7の正極板は、平均粒子径の小さい炭素粉末 (アセチレンブラック) を用いたため、正極合剤用インクの流動性が高くなり、均一な厚みの正極合剤層が形成できなかったためである。

【0020】次にエチレンカーボネートとジメチルカーボネートを体積比1:1で混合した混合溶媒に6フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) 1モル/リットルを溶解した非水電解液中に上記各正極板と、正極板の理論容量

を上回る容量の金属リチウム対極とをそれぞれ浸漬し、対極 (金属リチウム) に対して2.5~4.2Vの電位範囲になるように正極板及び対極に5時間率充電を行った後に5時間率放電を行い、各正極板の放電容量を測定し、各正極板の正極合剤層における単位重量あたりの放電容量及び各正極板の正極合剤層における単位体積あたりの放電容量を求めた。表2はその測定結果を示している。表2より、実施例1~7の正極板を用いると単位重量あたりの放電容量及び単位体積あたりの放電容量を高くできるのが分る。これに対して特に比較例2, 4の正極板を用いると単位重量あたりの放電容量及び単位体積あたりの放電容量が低くなるのが分る。これは、比較例2, 4の正極板は、粒子径の大きいコバルト酸リチウム粉末を用いたため、反応効率が低下したためである。また比較例5の正極板は、粒子径の大きい炭素粉末を用いたために活物質利用率が低下して容量が低下した。また比較例6の正極板では、粒子径の小さい炭素粉末 (アセチレンブラック) を用いて電池の高容量化を図ったが、

実施例1～7の正極板には及ばないのが分る。

【0021】次に上記各正極板とグラファイトを負極材として用いる公知の負極板とをポリプラスチック社よりセルガード2500の商品名で販売されているセパレータを介して積層するように巻回して極板群をそれぞれ作った。次に各極板群を電池缶に収納してから、電池缶内に前述の試験で用いた非水電解液を注液して極板及びセパレータ内に電解液を含浸させてリチウムイオン電池をそれぞれ1000個作った。そして、各リチウムイオン電池の端子間に300Vの電圧を0.5秒間印加し、0.5mA以上の電流が流れたものを短絡品として、その発生率を調べた。表2はその測定結果を示している。表2より、粒子径の小さい炭素粉末（アセチレンブラック）を用いた比較例6、7の正極板を用いた電池は、他の正極板を用いた電池に比べて短絡しやすいことがわかる。

【0022】

【表2】

| | かさ密度 (g/cm ³) | 単位重量放電容量 (mAh/g) | 単位体積放電容量 (mAh/cm ³) | 短絡発生率 (%) |
|------|------------------------------|---------------------|------------------------------------|--------------|
| 実施例1 | 3.1 | 110 | 341 | 9 |
| " 2 | 3.1 | 112 | 347 | 12 |
| " 3 | 3.1 | 110 | 341 | 10 |
| " 4 | 3.1 | 115 | 357 | 7 |
| " 5 | 3.1 | 113 | 350 | 8 |
| " 6 | 3.0 | 112 | 336 | 7 |
| " 7 | 3.1 | 113 | 350 | 9 |
| 比較例1 | 2.9 | 115 | 334 | 8 |
| " 2 | 3.0 | 92 | 276 | 10 |
| " 3 | 2.8 | 115 | 322 | 8 |
| " 4 | 3.0 | 95 | 285 | 9 |
| " 5 | 3.0 | 80 | 240 | 9 |
| " 6 | 2.7 | 118 | 319 | 38 |
| " 7 | 2.7 | 117 | 316 | 40 |

次にLiCoO₂粉末中の平均粒子径5μm（1～10μmの範囲内）の粉末の含有割合を変え、その他は実施例1と同様にしてそれぞれ正極板を作り、各正極板のかさ密度を測定して、平均粒子径5μmの粉末の含有割合とかさ密度との関係を調べた。図1はその測定結果を示している。本図より、平均粒子径5μmの粉末の含有割合が50重量%を越えるとかさ密度が低下するのが分る。

【0023】次にこれらの平均粒子径5μm（1～10μmの範囲内）の粉末の含有割合を変えた正極板を用いてそれぞれ電池を組み立て、各電池の正極合剤層における単位重量あたりの放電容量を測定し、平均粒子径5μmの粉末の含有割合と単位重量あたりの放電容量との関係を調べた。なお、電池を組み立て及び単位重量あたりの

放電容量の測定は前述の試験と同じ方法で行った。図2はその測定結果を示している。本図より平均粒子径5μmの粉末の含有割合が5重量%を下回ると活物質利用率が低下して単位重量あたりの放電容量が低下するのが分る。以上より、リチウム含有複酸化物粉末中の平均粒子径5μm（1～10μmの範囲内）の粉末の含有割合は5～50重量%が好ましいのが分る。

【0024】次に正極合剤中の平均粒子径0.4μm（0.1～10μmの範囲内）の炭素粉末の含有量を変え、その他は実施例1と同様にして形成したそれぞれ正極板を用いて電池を作り、各電池の正極合剤層における単位重量あたりの放電容量を測定し、平均粒子径0.4μmの炭素粉末の含有量と単位重量あたりの放電容量との関係を調べた。なお、電池を組み立て及び単位重量あたりの放電容量の測定は前述の試験と同じ方法で行った。図3はその測定結果を示している。本図より、炭素粉末の含有量が5重量%を下回ると正極合剤中の導電性が低下して活物質利用率が低下して容量が低下するのが分る。また炭素粉末の含有量が10重量%を上回るとLiCoO₂粉末量が減少するため理論充填容量が低くなり、容量が低下するのが分る。以上より、正極合剤中の平均粒子径0.4μm（0.1～10μmの範囲内）の炭素粉末の含有量は5～10重量%が好ましいのが分る。

【0025】なお、上記実施例では、リチウム含有複酸化物粉末としてLiCoO₂粉末を用いたが、LiCoO_{0.97}Sn_{0.03}O₂粉末等の他のリチウム含有複酸化物粉末を用いることができる。LiCoO_{0.97}Sn_{0.03}O₂粉末を用いても、本実施例と同様の効果を得ることができる。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、平均粒子径の小さい（0.01μm以上0.08μm未満）炭素粉末を用いずに、正極合剤のかさ密度を高めることができる上、リチウム含有複酸化物粉末の反応効率が低下するのを抑制することができる。本発明の正極板を用いれば、非水電解液二次電池の電池の単位重量あたりの放電容量及び単位体積あたりの放電容量を高くできる。また本発明によれば、平均粒子径の小さい炭素粉末を用いることがないので極板間の短絡を防止することができる。

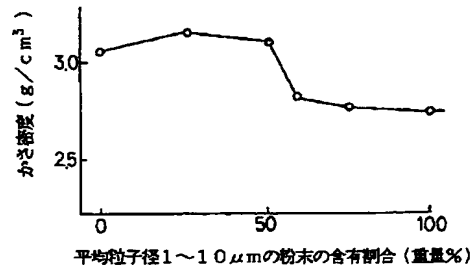
【図面の簡単な説明】

【図1】 平均粒子径5μm（1～10μmの範囲内）の粉末の含有割合とかさ密度との関係を示す図である。

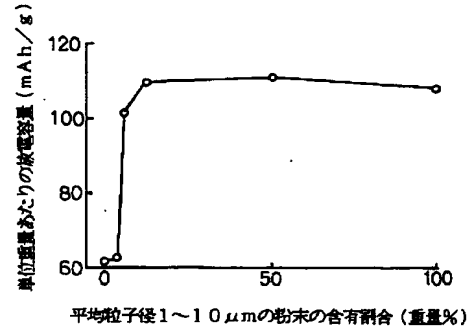
【図2】 平均粒子径5μm（1～10μmの範囲内）の粉末の含有割合と単位重量あたりの放電容量との関係を示す図である。

【図3】 平均粒子径0.4μm（0.1～10μmの範囲内）の炭素粉末の含有量と単位重量あたりの放電容量との関係を示す図である

【図1】



【図2】



【図3】

